

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OKADA, Masahiro  
12th Shinko Building  
10th Floor  
1-6, Zaimoku-cho  
Chuo-ku, Osaka-shi  
Osaka 540-0010  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 21 March 2001 (21.03.01)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference KK05G127/P	
International application No. PCT/JP00/06116	International filing date (day/month/year) 07 September 2000 (07.09.00)

1. The following indications appeared on record concerning:		
<input type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor	<input checked="" type="checkbox"/> the agent
<input type="checkbox"/> the common representative		
Name and Address OKADA, Masahiro 12th Shinko Building 8th Floor 1-6, Zaimoku-cho Chuo-ku, Osaka-shi Osaka 540-0010 Japan	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No. 06-6942-6866	
	Facsimile No. 06-6942-7066	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
<input type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input checked="" type="checkbox"/> the address
<input type="checkbox"/> the nationality		
<input type="checkbox"/> the residence		
Name and Address OKADA, Masahiro 12th Shinko Building 10th Floor 1-6, Zaimoku-cho Chuo-ku, Osaka-shi Osaka 540-0010 Japan	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No. 06-6942-6866	
	Facsimile No. 06-6942-7066	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input checked="" type="checkbox"/> the designated Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input type="checkbox"/> the elected Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  Susumu Kubo
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

306

307

308

309

310

311

312

313

314

315

316

317

318

319

320

321

322

323

324

325

326

327

328

329

330

331

332

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348

349

350

351

352

353

354

355

356

357

358

359

360

361

362

363

364

365

366

367

368

369

370

371

372

373

374

375

376

377

378

379

380

381

382

383

384

385

386

387

388

389

390

391

392

393

394

395

396

397

398

399

400

401

402

403

404

405

406

407

408

409

410

411

412

413

414

415

416

417

418

419

420

421

422

423

424

425

426

427

428

429

430

431

432

433

434

435

436

437

438

439

440

441

442

443

444

445

446

447

448

449

450

451

452

453

454

455

456

457

458

459

460

461

462

463

464

465

466

467

468

469

470

471

472

473

474

475

476

477

478

479

480

481

482

483

484

485

486

487

488

489

490

491

492

493

494

495

496

497

498

499

500

501

502

503

504

505

506

507

508

509

510

511

512

513

514

515

516

517

518

519

520

521

522

523

524

525

526

527

528

529

530

531

532

533

534

535

536

537

538

539

540

541

542

543

544

545

546

547

548

549

550

551

552

553

554

555

556

557

558

559

560

561

562

563

564

565

566

567

568

569

570

571

572

573

574

575

576

577

578

579

580

581

582

583

584

585

586

587

588

589

590

591

592

593

594

595

596

597

598

599

600

601

602

603

604

605

606

607

608

609

610

611

612

613

614

615

616

617

618

619

620

621

622

623

624

625

626

627

628

629

630

631

632

633

634

635

636

637

638

639

640

641

642

643

644

645

646

647

648

649

650

651

652

653

654

655

656

657

658

659

660

661

662

663

664

665

666

667

668

669

670

671

672

673

674

675

676

677

678

679

680

681

682

683

684

685

686

687

688

689

690

691

692

693

694

695

696

697

698

699

700

701

702

703

704

705

706

707

708

709

710

711

712

713

714

715

716

717

718

719

720

721

722

723

724

725

726

727

728

729

730

731

732

733

734

735

736

737

738

739

740

741

742

743

744

745

746

747

748

749

750

751

752

753

754

755

756

757

758

759

760

761

762

763

764

765

766

767

768

769

770

771

772

773

774

775

776

777

778

779

780

781

782

783

784

785

786

787

788

789

790

791

792

793

794

795

796

797

798

799

800

801

802

803

804

805

806

807

808

809

810

811

812

813

814

815

816

817

818

819

820

821

822

823

824

825

826

827

828

829

830

831

832

833

834

835

836

837

838

839

840

841

842

843

844

845

846

847

848

849

850

851

852

853

854

855

856

857

858

859

860

861

862

863

864

865

866

867

868

869

870

871

872

873

874

875

876

877

878

879

880

881

882

883

884

885

886

887

888

889

890

891

892

893

894

895

896

897

898

899

900

901

902

903

904

905

906

907

908

909

910

911

912

913

914

915

916

917

918

919

920

921

922

923

924

925

926

927

928

929

930

931

932

933

934

935

936

937

938

939

940

941

942

943

944

945

946

947

948

949

950

951

952

953

954

955

956

957

958

959

960

961

962

963

964

965

966

967

968

969

970

971

972

973

974

975

976

977

978

979

980

981

982

983

984

985

986

987

988

989

990

991

992

993

994

995

996

997

998

999

1000

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06116

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G11B5/84, B05D5/12, B05D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G11B5/84, B05D5/12, B05D7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y1	JP, 62-28931, A (Toshiba Corporation), 06 February, 1987 (06.02.87), Full text & KR, 009000584, B	1-4
Y2	JP, 62-4189, B (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 January, 1987 (29.01.87), Full text & US, 004332840, A	1-4
Y3	JP, 7-287843, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 October, 1995 (31.10.95), Full text (Family: none)	3, 4
Y4	JP, 11-45437, A (Konica Corporation), 16 February, 1999 (16.02.99), Full text (Family: none)	4
X	JP, 5-120676, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 May, 1993 (18.05.93), comparison example 5 in Description of the Invention (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

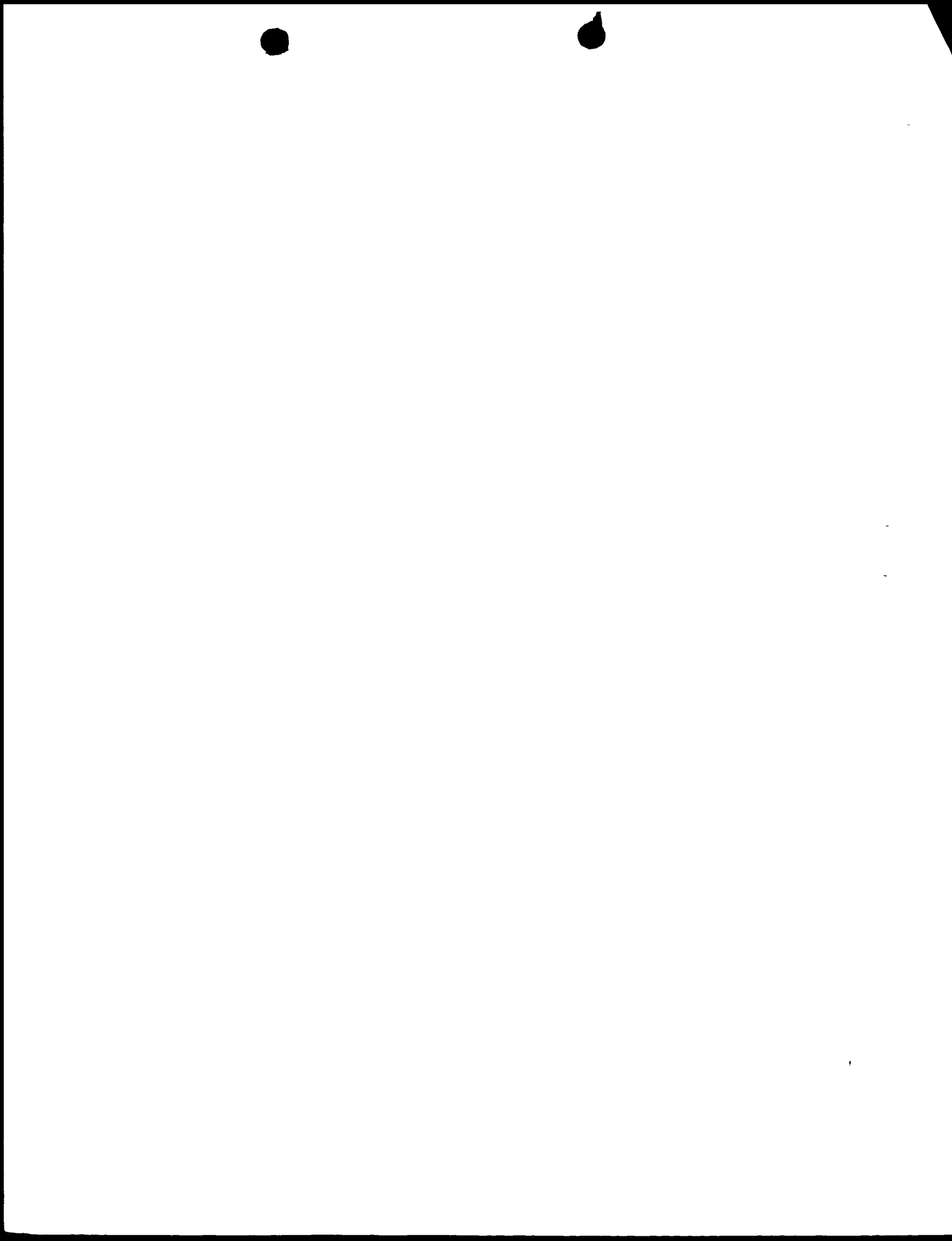
"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 December, 2000 (05.12.00)Date of mailing of the international search report  
19 December, 2000 (19.12.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 KK05G127/P	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/06116	国際出願日 (日.月.年) 07.09.00	優先日 (日.月.年)
出願人(氏名又は名称) ティーディーケイ株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G11B5/84, B05D5/12, B05D7/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G11B5/84, B05D5/12, B05D7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y1 ✓	JP, 62-28931, A (株式会社東芝) 6. 2月. 1987 (06. 02. 87) 全文 & KR, 009000584, B	1-4
Y2 ✓	JP, 62-4189, B (富士写真フイルム株式会社) 29. 1月. 1987 (29. 01. 87) 全文 & US, 004332840, A	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 12. 00

国際調査報告の発送日

19.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 佐藤 敬介



5D

9196

電話番号 03-3581-1101 内線 3551





## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y3 ✓	J P, 7-287843, A (富士写真フィルム株式会社) 31. 10月. 1995 (31. 10. 95) 全文 (ファミリーなし)	3, 4
Y4 ✓	J P, 11-45437, A (コニカ株式会社) 16. 2月. 1999 (16. 02. 99) 全文 (ファミリーなし)	4
X ✓	J P, 5-120676, A (富士写真フィルム株式会社) 18. 5月. 1993 (18. 05. 93) 発明の詳細な説明中の比較例5 (ファミリーなし)	1-4



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年3月22日 (22.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/20602 A1

- (51) 国際特許分類: G11B 5/84, B05D 5/12, 7/00 (SASAKI, Hideki) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06116
- (22) 国際出願日: 2000年9月7日 (07.09.2000) (74) 代理人: 弁理士 岡田正広 (OKADA, Masahiro); 〒540-0010 大阪府大阪市中央区材木町1番6号 第12新興ビル8階 Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): US.
- (30) 優先権データ: 特願平11/257643 ✓ 1999年9月10日 (10.09.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ティーディーケイ株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類: 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木英樹
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 磁気記録媒体の製造方法

(57) Abstract: A production method for a magnetic recording medium having a non-magnetic layer on a non-magnetic support, and a magnetic layer on the non-magnetic layer, the method comprising the steps of applying a non-magnetic layer-use coating onto a non-magnetic support and drying it to form a non-magnetic layer, then applying, onto the non-magnetic layer, a magnetic layer-use coating in excess of a target magnetic layer wet coating thickness by using a die nozzle coat, and scraping off the excessively applied magnetic layer-use coating down to the target magnetic layer wet coating thickness by a bar to form a magnetic coating.

(57) 要約:

非磁性支持体上に非磁性層を有し、前記非磁性層上に磁性層を有する  
磁気記録媒体の製造方法を提供する。

非磁性支持体上に非磁性層用塗料を塗布、乾燥し、非磁性層を形成し、  
その後、前記非磁性層上に、ダイノズルコートを用いて目標磁性層ウェット膜厚よりも過剰に磁性層用塗料を塗布し、次に、過剰に塗布された磁性層用塗料を前記目標磁性層ウェット膜厚までバーによって掻き落とし、磁性塗膜を形成することを含む磁気記録媒体の製造方法。



WO 01/20602 A1



## 明 細 書

## 磁気記録媒体の製造方法

## 技術分野

本発明は、非磁性支持体上に非磁性層を有し、前記非磁性層上に磁性層を有する磁気記録媒体の製造方法に関する。

## 背景技術

近年、VTRテープ、オーディオテープ、コンピューターテープ等の磁気記録媒体は、高性能化、長時間記録化、小型軽量化のため、高密度記録化の必要性が高まっており、MRヘッドと磁気テープを組み合わせた磁気記録システムが検討され始めている。

記録密度が高まるにつれ磁性層の薄膜化が進む。例えば、日本国特公平5-59490号公報には、 $2\mu\text{m}$ 以下の薄層磁性層を有する磁気記録媒体の製造方法について、非磁性支持体に非磁性下塗層と磁性層を同時重層塗布する方法が開示されている。

しかしながら、このようなウェット・オン・ウェット塗布で、 $0.08\mu\text{m}$ 以下の磁性層厚のものを得ようとする、と、磁性層の厚みむらによる出力変動の影響が大きくなる。

MRヘッド再生システムとの組み合わせが考慮されたものとしては、例えば、日本国特開平10-312525号公報には、六方晶フェライト粉末を有する磁性層の飽和磁束密度が $300\sim 1000\text{G}$ で抗磁力が $2000$ エルステッド以上、又は強磁性金属粉末を有する磁性層の飽和磁束密度が $800\sim 1500\text{G}$ で抗磁力が $2000$ エルステッド以上とすることが開示されている。また、日本国特開平10-302243号

公報には、磁性層表面の突起高さと磁化反転体積を規定し、磁性層の抗磁力を2000エルステッド以上にすることが開示されている。

しかしながら、上記両公報では、MRヘッドに適した磁気特性と磁性層厚の関係について深く述べられておらず、MRヘッドに適した十分感度の良いものは未だ得られていない。また両公報の実施例によれば、0.15  $\mu\text{m}$ 厚の磁性層が同時重層塗布法により作製されているが、さらに均一な膜厚の薄膜化は困難である。

#### 発明の開示

##### 発明の目的

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、非磁性支持体上に非磁性層を有し、前記非磁性層上に磁性層を有する磁気記録媒体の製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、塗布型の超薄膜かつ膜厚変動の少ない磁性層を有する磁気記録媒体の製造方法を提供することにある。さらに、本発明の目的は、MR (Magneto-Resistive 磁気抵抗) ヘッド再生システムに適した磁気記録媒体の製造方法を提供することにある。

##### 発明の概要

本発明は、非磁性支持体上に非磁性層を有し、前記非磁性層上に磁性層を有する磁気記録媒体の製造方法に関する。

本発明は、非磁性支持体上に非磁性層用塗料を塗布、乾燥し、非磁性層を形成し、その後、

前記非磁性層上に、ダイノズルコートを用いて目標磁性層ウェット膜厚よりも過剰に磁性層用塗料を塗布し、次に、過剰に塗布された磁性層用塗料を前記目標磁性層ウェット膜厚までバーによって掻き落とし、磁性塗膜を形成することを含む、磁気記録媒体の製造方法である。

本製造方法において、前記非磁性層上に、ダイノズルコートを用いて目標磁性層ウェット膜厚の2倍～20倍の磁性層用塗料を塗布することが好ましい。

本製造方法において、前記磁性層用塗料の固形分濃度は、10重量%以下であることが好ましい。

本製造方法において、前記磁性層用塗料を、前記非磁性層上に塗布する直前に、オンライン分散機により再分散することが好ましい。

本製造方法において、非磁性支持体上への前記非磁性層用塗料の塗布、乾燥後に、硬化を行うことが好ましい。

本製造方法において、前記非磁性層用塗料に放射線硬化型結合剤樹脂が含まれ、非磁性支持体上への前記非磁性層用塗料の塗布、乾燥後に、放射線硬化を行うことが好ましい。

#### 発明を実施するための形態

本発明で製造される磁気記録媒体は、塗膜構成として、非磁性支持体と磁性層との間に下層非磁性層を有する。非磁性支持体の下面側には、必要に応じてバックコート層が設けられる。あるいは、非磁性支持体の両面に磁性層を設けても良い。なお、本発明では、上層磁性層上に潤滑剤塗膜や磁性層保護用の各種塗膜などを必要に応じて設けてもよい。また、非磁性支持体の磁性層が設けられる面には、塗膜と非磁性支持体との接着性の向上等を目的として、下塗り層（易接着層）を設けることもできる。

#### [下層非磁性層]

本発明では磁性層の厚みが例えば0.02～0.08 $\mu$ mと非常に薄い場合には、磁性層単独では塗膜中の潤滑剤の量が不足する。そこで、

下層非磁性層の役目は、非磁性層に潤滑剤を含ませ、そこから磁性層へ潤滑剤を供給していくところにある。また、この下層非磁性層を介在させることにより、支持体フィルムの表面粗さを大幅に緩和することができ、磁性層の表面性の向上につながる。

そのために、非磁性層にカーボンブラックを含ませることが望ましい。カーボンブラックを含ませることにより、潤滑剤を保持させることができる。また磁性層の表面電気抵抗を下げる役目もある。

非磁性層に含まれるカーボンブラックとしては、特に限定されないが、平均粒径が10 nm～80 nmぐらいのカーボンブラックが好ましい。このようなカーボンブラックとしては、ファーネスカーボンブラック、サーマルカーボンブラック、アセチレンブラック等公知のものをを用いることができる。また単一系でも混合系でも良い。

これらカーボンブラックのBET比表面積は50～500 m<sup>2</sup>/g、好ましくは60～250 m<sup>2</sup>/gである。本発明で利用できるカーボンブラックは、例えば「カーボンブラック便覧」、カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

非磁性層にはカーボンブラックの他に、さらに他の非磁性粉末を併用することもできる。そのような他の非磁性粉末としては、限定されないが、 $\alpha$ -酸化鉄、 $\alpha$ -アルミナ、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZnO、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>などが挙げられる。これらの中で、平均長軸径が200 nm以下の針状 $\alpha$ -酸化鉄又は平均粒径が20～100 nmの粒状 $\alpha$ -酸化鉄を併用すると、カーボンブラックのみの塗料のチキソトロピー性を和らげることができ、また塗膜を固くすることができる。さらに、研磨材として、平均粒径0.1～1.0  $\mu$ mの $\alpha$ -アルミナ又はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を併用すると、非磁性層の強度アップにつながる。

カーボンブラックと他の非磁性粉末の配合比率は、重量比で100／



0 ~ 75 / 25 が好ましい。他の非磁性粉末の配合比率が 25 重量部を上回ると、表面電気抵抗で問題が生じる。

下層塗料に用いる樹脂としては、放射線硬化型樹脂が望ましい。熱硬化型樹脂を用いると非磁性層を塗布した後、熱硬化の工程が必要となるため、熱硬化による原反の変形等が起き好ましくない。また熱硬化せずに使用すると、磁性塗料をその上に塗布した場合、非磁性層に溶剤がしみ込み膨潤したり、非磁性層が溶けたりするため、磁性層の表面性が悪化する。本発明では、非磁性層を硬化した後に、前記非磁性層上に磁性塗料を塗布する。

本発明において、下層非磁性層の結合剤樹脂として放射線硬化型結合剤樹脂を用い、下層非磁性層塗料を塗布し、乾燥、平滑化処理後、放射線照射を施し、放射線による三次元架橋を生ぜしめ、その後、その上に上層磁性層塗料を塗布することにより、好適な結果を得ることができた。この方法によれば、下層非磁性層は、上層磁性層が設けられる時点において既に三次元架橋がなされているので、有機溶剤による膨潤を受けることはない。従って、下層非磁性層形成後、そのまま直ちに磁性塗料を下層非磁性層上に塗布できるので、工程の連続化、簡略化が図れる。

本発明で用いる放射線硬化型結合剤樹脂とは、放射線によりラジカルを発生し、架橋あるいは重合することにより硬化するような、分子鎖中に不飽和二重結合を 1 個以上含む樹脂をいう。

放射線硬化型結合剤樹脂としては、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ樹脂、繊維系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等の多数のものが挙げられる。これらの中でも、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂が代表的であり、両者を混合して使用することが好ましい。

放射線硬化性塩化ビニル系樹脂は原料となる塩化ビニル系樹脂を感放

射線変性して合成される。原料の塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル含有量 60～100 重量%、特に 60～95 重量%のものが好ましい。このような塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-グリシジル（メタ）アクリレート共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート-グリシジル（メタ）アクリレート共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート-アリルグリシジルエーテル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-アリルグリシジルエーテル共重合体等が挙げられるが、とくに塩化ビニルとエポキシ（グリシジル）基を含有する単量体との共重合体が好ましい。そしてその平均重合度は 100～900 が好ましく、より好ましくは 100～600 である。

さらに、分散性を高めるために、必要に応じ  $-SO_4Y$ 、 $-SO_3Y$ 、 $-PO_4Y$ 、 $-PO_3Y$ 、 $-COOY$ （ $Y$  は水素又はアルカリ金属）、 $-SR$ 、 $-NR_2$ 、 $-N^+R_3Cl^-$ （ $R$  は水素又は炭化水素基）、ホスホベタイン、スルホベタイン、ホスファミン、スルファミン等の極性基を任意の方法で導入することも好ましい。また熱安定性を高めるために、エポキシ基の導入も好ましい。

上記の塩化ビニル系樹脂を感放射線変性する方法としては、水酸基やカルボン酸基を有する樹脂に対し、（メタ）アクリル基とカルボン酸無水物あるいはジカルボン酸を有する化合物を反応させて変性する方法、トリレンジイソシアネート（TDI）と 2-ヒドロキシエチルメタクリ

レート（2-HEMA）との反応物（アダクト体）とを反応させ変性する方法、エチレン性不飽和二重結合を1個以上及びイソシアネート基1個を1分子中に有し、かつウレタン結合を分子中に持たないモノマーを反応させる方法が代表的である。これらの中で3番目の方法が、変性させやすさ及び変性後の分散性・物性ですぐれており、3番目の方法で変性するのが好ましい。このようなモノマーとしては、2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

結合剤の分子内にアクリル基又はメタクリル基は、分子中に平均で1～20個より好ましくは2～15個存在することが好ましい。

放射線硬化性ポリウレタン樹脂は、分子内にアクリル結合を少なくとも1個有するウレタン樹脂であって、アクリル系二重結合含有化合物とウレタン結合を介して結合しているポリウレタンアクリレート化合物である。

ここにいうアクリル系二重結合とは、アクリル酸、アクリルエステル、アクリル酸アミド、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、メタクリル酸アミド等の残基（アクリロイル基又はメタクリロイル基）をいう。

アクリル系二重結合含有化合物（A）としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコールのモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリメチロールエタン等のトリオール化合物のモノ（メタ）アクリレート及びジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の4価以上のポリオールのモノ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリレート及びトリ（メタ）アクリレート、グリセリンモノアリルエーテル、グリセリンジアリルエーテル等のヒドロキシ基含有アクリル系化合物などが好適である。これらのアクリル系二重結合は結合剤の分子内に少なくとも1個以上、好ましくは2～20個存在する必要がある。

る。

ポリウレタンアクリレート樹脂とは、一般に、ヒドロキシ基含有樹脂（B'）とヒドロキシル基含有アクリル系化合物（A'）とポリイソシアネート含有化合物（C'）との反応により得られるものである。

ヒドロキシ基含有樹脂としては、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、各種のグリコール及びヒドロキシル基を分子鎖末端に有するポリエステルポリオール（B'）などが挙げられる。これらのなかでもポリエステルポリオール（B'）を1成分として得られるポリウレタンアクリレート樹脂が好ましい。

ポリエステルポリオール（B'）のカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1, 5-ナフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-（ヒドロキシエトキシ）安息香酸などの芳香族オキシカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の不飽和脂肪酸及び脂環族ジカルボン酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などのトリ又はテトラカルボン酸などを挙げることができる。

ポリエステルポリオール（B'）のグリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAなどのエチレ

ンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。また、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどのトリ又はテトラオールを併用してもよい。

ポリエステルポリオールとしては、上記の他に、カプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるラクトン系ポリエステルジオール鎖が挙げられる。

使用されるポリイソシアネート(C')としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ビフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、2, 4-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート-ジフェニルエーテル、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1, 3-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、1, 4-イソシアネートメチルシクロヘキサン、4, 4'-ジイソシアネートジシクロヘキサン、4, 4'-ジイソシアネートシクロヘキシルメタン、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物、あるいは全イソシアネート基のうち7モル%以下の2, 4-トリレンジイソシアネートの3量体、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体等のトリイソシアネート化合物が挙げられる。

さらに、分散性を高めるために、必要に応じ-SO<sub>4</sub>Y、-SO<sub>3</sub>Y、

$-POY$ 、 $-PO_2Y$ 、 $-PO_3Y$ 、 $-COOY$ （ $Y$ は水素又はアルカリ金属）、 $-SR$ 、 $-NR_2$ 、 $-N^+R_3Cl^-$ （ $R$ は水素又は炭化水素基）、ホスホベタイン、スルホベタイン、ホスファミン、スルファミン等の極性基を任意の方法で導入することも好ましい。また熱安定性を高めるために、エポキシ基の導入も好ましい。

一方、上記放射線硬化型ウレタン合成法とは別に、塩化ビニル系樹脂と同様な方法で熱硬化型ポリウレタン樹脂を原料とし感放射線変性を行なってもよい。

また必要に応じて放射線硬化型モノマー又はオリゴマーを使用してもよく、使用することで塗膜の架橋度をアップさせることができる。その添加量は下層非磁性層用塗料に含まれる樹脂に対し、3～30重量部であることが好ましく、より好ましくは5～20重量部である。3重量部より少ないと、添加による塗膜硬化作用が少なく、また30重量部より多いと、塗料へ与えるショックが大きく、逆に光沢の低下をおこす。放射線硬化型モノマー又はオリゴマーを添加する時期は、塗料作成後、分散時のどちらでもかまわない。

下層非磁性層における放射線硬化型結合剤の含有量は、カーボンブラックと非磁性粉末の合計100重量部に対して、10～70重量部が好ましく、20～40重量部がより好ましい。結合剤の含有量が少なすぎると、塗膜がもろくなり、結合剤の含有量が多すぎると、潤滑剤の保持能力が低下する。

本発明で使用する放射線としては、電子線、 $\gamma$ 線、 $\beta$ 線、紫外線などであるが、好ましくは電子線である。またその照射量は、1～10Mradがよく、3～7Mradがより好ましい。またその照射エネルギー（加速電圧）は100Kv以上とすることが良い。また放射線の照射は、塗布・乾燥後に巻き取る以前に行うのが望ましいが、巻き取り後に行ってもよい。

本発明の下層非磁性層には、必要に応じて潤滑剤が含有されることが好ましい。潤滑剤としては、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、パラフィン、脂肪酸アミド等の公知のものを使用できる。

下層非磁性層形成用の塗料は、上記成分に有機溶剤を加えて調整する。用いる有機溶剤は特に制限はなく、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤や、トルエン等の芳香族系溶剤などの各種溶媒の１種又は２種以上を、適宜選択して用いればよい。有機溶剤の添加量は、固形分（カーボンブラックや各種無機粒子等）と結合剤の合計量１００重量部に対し、１００～９００重量部程度とすればよい。

下層非磁性層の厚みは、０．５～３．０μmが好ましく、１．０～３．０μmが特に好ましい。０．５μmより薄くなると、磁性層がベース表面性の影響を受け易くなる。そのため、磁気記録媒体の表面性が悪化する傾向があり、ひいては電磁変換特性に影響を及ぼす。さらに非磁性層が薄くなると、潤滑剤量が不足し耐久性が悪化する傾向がある。一方、３μm以上になると、塗布する時の塗布性が悪くなり、生産上好ましくない。

#### [磁性層]

磁性層は、前記非磁性層上に塗設され、少なくとも磁性粉末と結合剤とを含有する。

磁性粉末としては、Fe、Co、Ni等の金属あるいはこれらの合金微粉末、炭化鉄などが好ましい。磁性粉のH<sub>c</sub>はMRヘッドの特性を考えると、１４００Oe～２６００Oeが好ましい。また磁性粉のサイズは、ノイズを低減させるために平均長軸径で０．１５μm以下が好ましく、より好ましくは０．１２μm以下である。

磁性層中の磁性粉末の含有量は、磁性層全体の50～85重量%、好ましくは55～75重量%とする。また磁性層には必要に応じ、研磨材、カーボンブラック等の非磁性粒子、潤滑剤等の各種添加剤を含有させても良い。

磁性層における結合剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性ないし反応型樹脂、電子線感応型変性樹脂等が用いられ、その組み合わせは媒体の特性、工程条件等に合わせて適宜選択して使用される。

熱可塑性樹脂としては、(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル系共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース、スチレン-ブタジエン系共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、アセタール樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカプロラクトン等の多官能性ポリエーテル類、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ポリブタジエンエラストマー、塩化ゴム、アクリルゴム、イソプレンゴム、エポキシ変性ゴム等が挙げられる。

熱硬化性樹脂としては、縮重合するフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、ブチラール樹脂、ポリマール樹脂、メラニン樹脂、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、アクリル系反応樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、飽和ポリエステル樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。

上記樹脂のなかでも、末端および／または側鎖に水酸基を有するものが反応型樹脂として、ポリイソシアネートを使用した架橋や電子線架橋変性等が容易に利用できるため好適である。さらに末端や側鎖に極性基として、 $-COOY$ 、 $-SO_3Y$ 、 $-OSO_3Y$ 、 $-OPO_3Y$ 、 $-PO_3Y$ 、 $-N^+R_3$ 、 $Cl^-$ 、 $-NR_2$ 等をはじめとする酸



性極性基、塩基性極性基、ペタイン等を含有していてもよく、これらの含有は分散性の向上に好適である。これらは１種単独で使用しても、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

これらのうちで、好ましく用いられるものとしては、以下に示すような塩化ビニル系共重合体およびポリウレタン樹脂の組み合わせである。本発明に使用される樹脂の例としては、塩化ビニル系共重合体が挙げられ、詳しくは、塩化ビニル含有量 60～95 wt %、とくに 60～90 wt % のものが好ましく、その平均重合度は 100～500 程度であることが好ましい。このような塩化ビニル系樹脂と併用するポリウレタン樹脂は、耐摩耗性および支持体への接着性が良い点でとくに有効である。なお、これらの樹脂に加えて、公知の各種樹脂が含有されていてもよい。

さらに上記樹脂に公知の手法により、(メタ)アクリル系二重結合を導入して電子線感応変性を行ったものを使用することも可能である。またその電子線官能基含有量は、製造時の安定性、電子線硬化性等から水酸基成分中 1～40 モル%、好ましくは 10～30 モル%であり、とくに塩化ビニル系共重合体の場合 1 分子あたり 1～20 個、好ましくは 2～10 個の官能基となるようにモノマーを反応させると分散性、硬化性ともに優れた電子線硬化性樹脂を得ることができる。

磁性層形成用の塗料は、上記各成分に有機溶剤を加えて調整する。用いる有機溶剤は特に制限はなく、下層非磁性層に使用するものと同様のものが使用可能である。

磁性層の表面の中心線平均粗さ (Ra) は、例えば 5.0 nm 以下であり、好ましくは 1.0～4.5 nm とする。Ra が 1.0 nm 未満では表面が平滑すぎて、走行安定性が悪化して走行中のトラブルが生じやすくなる。一方、5.0 nm を越えると、磁性層表面が粗くなり、MR 型ヘッドを用いた再生システムでは、上層磁性層表面に突起があるとそ

の影響で突発的もしくは断続的にノイズが増大する傾向がある。

[バックコート層]

バックコート層は、走行安定性の改善や磁性層の帯電防止等のために設けられる。バックコート層は、30～80重量%のカーボンブラックを含有することが好ましい。カーボンブラックの含有量が少なすぎると、帯電防止効果が低下する傾向があり、さらに走行安定性が低下しやすくなる。また、光透過率が高くなりやすいので、テープ端を光透過率の変化で検出する方式では問題となる。一方、カーボンブラックの含有量が多すぎると、バックコート層の強度が低下し、走行耐久性が悪化しやすくなる。カーボンブラックは、通常使用されるものであればどのようなものであってもよく、その平均粒径は、5～500nm程度が好ましい。平均粒径は、通常、透過型電子顕微鏡により測定する。

バックコート層には、前記カーボンブラック以外に、機械的強度を高めるために、磁性層の説明において挙げた各種研磨材等の非磁性無機粉末を含有させてもよい。非磁性無機粉末の含有量は、カーボンブラック100重量部に対し、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.5～2重量部である。非磁性無機粉末の平均粒径は、0.1～0.5μmであることが好ましい。このような非磁性無機粉末の含有量が少なすぎると、バックコート層の機械的強度が不十分となりやすく、多すぎるとテープ摺接経路のガイド等の摩耗量が多くなりやすい。

この他、必要に応じ、界面活性剤等の分散剤、高級脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコンオイル等の潤滑剤、その他の各種添加物を添加してもよい。

バックコート層に用いる結合剤、架橋剤、溶剤等は、前述した磁性層用塗料に用いるものと同様のものでよい。結合剤の含有量は、結合剤を

除く固形分の合計100重量部に対し、好ましくは15～200重量部、より好ましくは50～180重量部である。バインダーの含有量が多すぎると、媒体摺接経路との摩擦が大きくなりすぎて走行安定性が低下し、走行事故を起こしやすくなる。また、磁性層とのブロッキング等の問題が発生する。結合剤の含有量が少なすぎると、バックコート層の強度が低下して走行耐久性が低下しやすくなる。

バックコート層の厚さ（カレンダー加工後）は、1.0  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.1～1.0  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.2～0.8  $\mu\text{m}$ である。バックコート層が厚すぎると、媒体摺接経路との間の摩擦が大きくなりすぎて、走行安定性が低下する傾向にある。一方、薄すぎると、非磁性支持体の表面性の影響でバックコート層の表面性が低下する。このため、バックコートを熱硬化する際にバックコート層表面の粗さが磁性層表面に転写され、高域出力、S/N、C/Nの低下を招く。また、バックコート層が薄すぎると、媒体の走行時にバックコート層の削れが発生する。

#### [非磁性支持体]

非磁性支持体として用いる材料には特に制限はなく、目的に応じて各種可撓性材料、各種剛性材料から選択し、各種規格に応じてテープ状などの所定形状および寸法とすればよい。例えば、可撓性材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネートなどの各種樹脂が挙げられる。

#### [製造方法]

本発明において、磁気記録媒体は、上記材料を用いて下層非磁性層用

塗料及び磁性層用塗料をそれぞれ調製し、前記非磁性支持体上に前記下層非磁性層用塗料を塗布、乾燥及び好ましくは放射線照射により硬化させた後、この下層非磁性層上に前記磁性層用塗料を塗布、乾燥及び平滑化処理を施すことにより製造することができる。本発明では、ウェット・オン・ドライ塗布を行う。

非磁性層の塗布方法としては、グラビアコート、リバースロールコート、ダイノズルコート等の公知の種々の塗布手段を用いることができる。

磁性層用塗料の塗布方法については、２段階で塗布を行うことが好ましい。すなわち、まず最初に、非磁性層の塗布済み原反にダイノズルコートの塗布手段を用い、目標磁性層ウェット膜厚（溶剤がほとんど蒸発していない状態での塗布液膜厚）よりも過剰に磁性塗料を供給する。その際の供給量については、非磁性層塗布済み原反の変形状態、使用するベースの硬さ等によりまちまちであるが、例えば、目標磁性層厚形成量の２倍から２０倍ぐらいの供給量とする。供給量を簡単に変えられるものとして、ダイノズルコートが適している。次に、過剰に供給された磁性塗料を必要な厚さまで、バー（ロッド）にて掻き落とし余分な塗料を取り除き、磁性塗膜を形成する。このように２段階塗布方式を採用することにより、超薄膜化された磁性層の厚みむらを最小限に抑えることができる。

この塗布される磁性塗料の固形分濃度については、ワイヤーバーや、ロッドに溝が切ってあるタイプのノンワイヤーコーターバーを使用するため、固形分濃度が高いと溝の目が塗膜に残ってしまうことを考慮して、１０重量％以下にして塗料の降伏値を小さくし、レベリング性を高める必要がある。この時磁性塗料が非常に希薄な溶液になるため、凝集を起こしやすい。そのため、塗布直前でオンライン分散機で再分散することが好ましい。再分散の方法としては公知の方法が使用できるが、特に超

音波分散機を使用することが望ましい。

本発明では、磁性層を設層した後、磁場を印加して、層中の磁性粒子を配向させることが好ましい。配向方向は、目的に応じて、媒体の走行方向に対して、ディスク媒体の場合はランダム方向に、テープ媒体の場合は平行方向であっても、垂直方向であっても、斜め方向であってもよい。所定方向へ向けるため、フェライト磁石や希土類磁石等の永久磁石、電磁石、ソレノイド等で1000G以上の磁界を印可したり、これらの磁界発生手段を複数併用することが好ましい。さらには乾燥後の配向性が最も高くなるように、配向前に予め適度の乾燥工程を設けたり、配向と同時に乾燥を行うなどして配向を行ってもよい。

このようにして塗設後、配向処理の行われた塗膜は、通常、乾燥炉の内部に設けられた熱風、遠赤外線、電気ヒーター、真空装置等の公知の乾燥および蒸発手段によって乾燥・固定される。乾燥温度は、室温から300℃程度までの範囲で、非磁性支持体の耐熱性や溶剤種、濃度等によって適宜選定すればよく、また乾燥炉内に温度勾配をもたせてもよい。さらに乾燥炉内のガス雰囲気は、一般の空気または不活性ガスなどを用いればよい。

このようにして磁性層を乾燥した後に、必要に応じて表面平滑化处理としてカレンダー処理を行う。カレンダー処理ロールとしては、エポキシ、ポリエステル、ナイロン、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロール（カーボン、金属やその他の無機化合物が練り込まれているものでもよい）と金属ロールとの組合わせ

（3ないし7段の組合わせ）を使用するとよい。また、金属ロール同志で処理することもできる。処理温度は、好ましくは70℃以上、さらに好ましくは90℃以上である。線圧力は、好ましくは200kg/cm以上、さらに好ましくは250kg/cm以上、処理速度は、20m/

分～900 m／分の範囲である。本発明では、100℃以上の温度で250 kg／cm以上の線圧で、より一層効果を上げることができる。

本発明の製造方法は、非磁性支持体上に非磁性層を有し、前記非磁性層上に磁性層を有する磁気記録媒体に適用することができる。本発明の製造方法は、例えば厚さ0.02～0.08 μmの超薄膜磁性層を有する磁気記録媒体に好ましく適用することができ、均一膜厚の超薄膜磁性層が得られる。

超薄膜磁性層を有する磁気記録媒体としては、例えば、MRヘッドで記録信号の再生が行われる記録再生システムに適した磁気記録媒体、すなわち、次の磁気記録媒体が挙げられる。

非磁性支持体上に、少なくとも結合剤樹脂を含む非磁性層を有し、前記非磁性層上に0.02～0.08 μmの厚みの磁性層を有する磁気記録媒体であって、

前記磁性層は、前記非磁性層の塗布、乾燥、硬化後に、前記非磁性層上に磁性塗料が塗布されて形成されたものであり、前記磁性層は平均長軸径が0.15 μm以下の金属磁性粉を含み、前記磁性層の残留磁束密度 $B_r$ （単位G）と前記磁性層厚 $t$ （単位μm）との積 $t \times B_r$ が50～250の範囲にあり、磁性層の表面粗さ $R_a$ が5 nm以下である磁気記録媒体。

前記非磁性層に含まれる結合剤樹脂は、放射線硬化型結合剤樹脂であることが好ましい。

このように、磁性層の厚みを0.02～0.08 μmとし、さらに磁性層の残留磁束密度 $B_r$ （単位G）と磁性層厚 $t$ （単位μm）との積 $t \times B_r$ が50～250とすることにより、MRヘッドを用いたシステムにおいて優れた特性の塗布型の記録媒体を得ることができる。磁性層厚

が0.02  $\mu\text{m}$ 未満であったり  $t \times B_r$  が50未満となると、磁性層から発する磁束密度が不足し感度が低下する。また磁性層厚が0.08  $\mu\text{m}$ より厚くなったり  $t \times B_r$  が250を超えると、MRヘッド素子を磁氣的に飽和するようになる。また、磁性層の表面粗さ  $R_a$  を5nm以下にすることでノイズを低減することができる。

### 実施例

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### [実施例1]

##### <下層塗料>

粒状  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (堺化学工業(株)製: FR0-3) 55重量部  
(平均粒径=30nm, BET=45 $\text{m}^2/\text{g}$ )

カーボンブラック (三菱化学(株)製: #45B) 30重量部  
(平均粒径=24nm, BET=125  $\text{m}^2/\text{g}$ , DBP吸油量=47ml/100g)

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (住友化学工業(株)製: AKP50) 15重量部  
(平均粒径=0.20  $\mu\text{m}$ , BET=8  $\text{m}^2/\text{g}$ )

電子線硬化性塩化ビニル系共重合体 (東洋紡績(株)製: TB0246, 30%溶液)

(重合度=300、極性基:  $-\text{OSO}_3\text{K}$ ,  $K=1.5$  個/分子) 12重量部

電子線硬化性ポリウレタン樹脂 (東洋紡績(株)製: TB0242, 35%溶

液) ( $M_n=25000$ 、極性基: リン化合物=1個/1分子) 4重量部

3官能アクリルモノマー (三洋化成工業(株)製: TA505) 2重量部

イソセチルステアレート 10重量部

ブチルステアレート 4重量部

MEK 126重量部

20

トルエン 38 重量部

シクロヘキサノン 38 重量部

上記組成物を混練処理した後、サンドグラインダーミルにて分散を行い下層塗料を作成した。

<上層磁性塗料>

金属磁性粉 100 重量部

( $H_c=2400\text{ Oe}$ 、 $\sigma_s=143\text{ emu/g}$ 、 $BET=51\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $PH=10$ 、平均長軸径= $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $Fe/Co=100/30$  (重量比)、添加元素としてAlとYを含む)

塩化ビニル系共重合体 (日本ゼオン (株) 製: MR110) 14 重量部

(重合度=300、極性基:  $-\text{OSO}_3\text{K}$  =1.5 個/分子)

ホスホベタイン含有ポリウレタン樹脂 4 重量部

( $M_w=40000$ 、極性基濃度=1.5 個/1 分子)

$-\text{OSO}_3\text{Na}$  含有ポリウレタン樹脂 2 重量部

( $M_n=25000$ 、極性基濃度=1 個/1 分子)

研磨材  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (住友化学工業 (株) 製: AKP100) 10 重量部

(平均粒径= $0.06\text{ }\mu\text{m}$ 、 $BET=28\text{ m}^2/\text{g}$ )

カーボンブラック (三菱化学 (株) 製: CF-9) 3 重量部

(平均粒径= $40\text{ nm}$ 、 $BET=60\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量= $64\text{ ml}/100\text{ g}$ )

ソルビタンモノステアレート 3 重量部

イソセチルステアレート 3 重量部

ブチルステアレート 2 重量部

MEK 380 重量部

トルエン 130 重量部

シクロヘキサノン 130 重量部



上記組成物を混練処理した後、サンドグラインダーミルにて分散を行い  
上層磁性塗料を作成した。

まず下層塗料を、表面粗さ(Ra)=9nm、62 $\mu$ m厚のPETフィルムに押し出しダイノズル方式で、乾燥厚み1.5 $\mu$ mに塗布し、乾燥温度100℃で乾燥後、電子線照射(5Mrad)を行った。次に同じような手順でもう一方の面にも下層塗膜を形成し、両面下塗層のロールを作成した。

次に、上層塗料にコロネートL(日本ポリウレタン工業(株)製)を4重量部、MEKを580重量部、トルエン、シクロヘキサノン各200重量部添加し、この塗料を超音波分散機で再分散しながらこの下層塗布済みのロールに押し出しダイノズル方式で、乾燥膜厚換算で0.5 $\mu$ mの厚みになるように塗布し、続いてワイヤーバーを用い乾燥膜厚が0.05 $\mu$ mになるように余分な塗料を掻き落とした。その後、無配向磁石にて無配向化を行い、乾燥温度100℃で乾燥後、線圧300kg/cm、温度90℃にてカレンダー処理を行い、片面の塗膜を仕上げた。次に同じような手順でもう一方の面にも磁性塗膜を形成し、両面磁性層の原反ロールを作成した。

最後にこの原反ロールをディスク状に打ち抜いて、その後70℃、24時間の条件で熱硬化を行い、ディスクを作成した。

#### [比較例1]

下層塗料を、表面粗さ(Ra)=9nm、62 $\mu$ m厚のPETフィルムに押し出しダイノズル方式で乾燥厚み1.5 $\mu$ mに塗布し、それがまだ湿潤状態のうちに、上層塗料にコロネートL(日本ポリウレタン工業(株)製)を4重量部、MEKを580重量部、トルエン、シクロヘキサノン各200重量部添加した塗料を、超音波分散機で再分散しながらこの上に押

し出しダイノズル方式で、乾燥膜厚が $0.05\mu\text{m}$ になるように塗布した。その後、無配向磁石にて無配向化を行い、乾燥温度 $100^{\circ}\text{C}$ で乾燥後、線圧 $300\text{kg/cm}$ 、温度 $90^{\circ}\text{C}$ にてカレンダー処理を行った後、電子線照射 ( $5\text{Mrad}$ ) を行い片面の塗膜を仕上げた。次に同じような手順でもう一方の面にも塗膜を形成し、両面磁性層の原反ロールを作成した。

最後にこの原反ロールをディスク状に打ち抜いて、その後 $70^{\circ}\text{C}$ 、24時間の条件で熱硬化を行い、ディスクを作成した。

#### < 厚みむらの評価 >

厚みむらの評価を行うために、実施例1、比較例1の各サンプルについて、ZIPドライブを用い、モジュレーションの評価を行った。モジュレーションとは、ディスクの1周での最大出力をA、最小出力をBとした時に、

$$\left[ (A - B) / (A + B) \right] \times 100 (\%)$$

で表される値である。

実施例1のサンプルでは、モジュレーション：6%であったのに対し、比較例1のサンプルでは、モジュレーション：20%であった。このように、実施例1では、厚みむらが非常に小さいものであった。出力変動の非常に少ないサンプルが得られた。

#### [ 実施例 2 ]

実施例1において磁性層の膜厚を $0.07\mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例1と同様にして、ディスクを作成した。

#### [ 実施例 3 ]

実施例1において磁性層の膜厚を $0.03\mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例1と同様にして、ディスクを作成した。

## [実施例4]

実施例1において磁性粉を平均長軸径： $0.15\mu\text{m}$ のものに変更した以外は、実施例1と同様にして、ディスクを作成した。

## [実施例5]

実施例1において磁性粉を平均長軸径： $0.07\mu\text{m}$ のものに変更した以外は、実施例1と同様にして、ディスクを作成した。

## &lt;ディスクサンプルの評価&gt;

実施例1～5の各ディスクサンプルについて、表面粗さ、磁気特性、電磁変換特性（SN比）の測定を、以下のように行った。結果を表1に示す。

## (1) 中心線表面粗度Ra

テーラーホブソン社製タリステップシステムを用い、フィルター0.18～9Hz、触針 $0.1\times 2.5\mu\text{m}$ 特殊スタイラス、触針圧2mg、測定スピード $0.03\text{mm}/\text{sec}$ 、測定長 $500\mu\text{m}$ の条件で行った。

## (2) 磁気特性

振動試料型磁束計（東英工業社製）を用い、 $10\text{kOe}$ で測定した。

## (3) 電磁変換特性（SN比）

スピンスタンドにTDK製MRヘッド（書き込み側：MIGヘッド、ギャップ $0.15\mu\text{m}$ 、再生側：Ni-Fe素子MRヘッド）を取り付け測定した。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
磁性粉長軸径 ( $\mu\text{m}$ )	0.10	0.10	0.10	0.15	0.07
磁性層厚 $t$ ( $\mu\text{m}$ )	0.05	0.07	0.03	0.05	0.05
$B_r$ (G)	2830	2890	2700	2780	2900
$t \times B_r$	142	202	81	139	145
表面粗さ $R_a$ (nm)	3.8	3.5	4.0	4.2	3.5
SN (dB)	25	23	21	21	26

表 1 より、実施例 1 ～ 5 のディスクサンプルはいずれも、SN が 20 dB 以上あり、MR ヘッドでの再生に適していることがわかる。実際の MR ヘッドでの評価により、SN 値が 20 dB 以上あれば MR ヘッドでの再生に適している。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施することができる。そのため、前述の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。さらに、請求の範囲の均等範囲に属する変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、均一膜厚の磁性層を有する磁気記録媒体を製造することができる。本発明によれば、とりわけ、超薄膜磁性層を厚みむらを最小限に抑えて得ることができ、厚み変動の少ない塗布型の薄膜磁気記録媒体が提供される。

## 請 求 の 範 囲

1. 非磁性支持体上に非磁性層用塗料を塗布、乾燥し、非磁性層を形成し、その後、

前記非磁性層上に、ダイノズルコートを用いて目標磁性層ウェット膜厚よりも過剰に磁性層用塗料を塗布し、次に、過剰に塗布された磁性層用塗料を前記目標磁性層ウェット膜厚までバーによって掻き落とし、磁性塗膜を形成することを含む、磁気記録媒体の製造方法。

2. 前記非磁性層上に、ダイノズルコートを用いて目標磁性層ウェット膜厚の2倍～20倍の磁性層用塗料を塗布する、請求の範囲第1項に記載の磁気記録媒体の製造方法。

3. 前記磁性層用塗料の固形分濃度は、10重量%以下である、請求の範囲第1項に記載の磁気記録媒体の製造方法。

4. 前記磁性層用塗料を、前記非磁性層上に塗布する直前に、オンライン分散機により再分散する、請求の範囲第3項に記載の磁気記録媒体の製造方法。



.

.

.

.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06116

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G11B5/84, B05D5/12, B05D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G11B5/84, B05D5/12, B05D7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y1	JP, 62-28931, A (Toshiba Corporation), 06 February, 1987 (06.02.87), Full text & KR, 009000584, B	1-4
Y2	JP, 62-4189, B (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 January, 1987 (29.01.87), Full text & US, 004332840, A	1-4
Y3	JP, 7-287843, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 October, 1995 (31.10.95), Full text (Family: none)	3, 4
Y4	JP, 11-45437, A (Konica Corporation), 16 February, 1999 (16.02.99), Full text (Family: none)	4
X	JP, 5-120676, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 May, 1993 (18.05.93), comparison example 5 in Description of the Invention (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 December, 2000 (05.12.00)Date of mailing of the international search report  
19 December, 2000 (19.12.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



1

2

3

4



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C17 G11B5/84, B05D5/12, B05D7/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C17 G11B5/84, B05D5/12, B05D7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y1	J P, 62-28931, A (株式会社東芝) 6. 2月. 1987 (06. 02. 87) 全文 & KR, 009000584, B	1-4
Y2	J P, 62-4189, B (富士写真フイルム株式会社) 29. 1月. 1987 (29. 01. 87) 全文 & US, 004332840, A	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
05. 12. 00

国際調査報告の発送日  
19.12.00

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
佐藤 敏介

5 D 9196

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y 3	J P, 7-287843, A (富士写真フィルム株式会社) 31. 10月. 1995 (31. 10. 95) 全文 (ファミリーなし)	3, 4
Y 4	J P, 11-45437, A (コニカ株式会社) 16. 2月. 1999 (16. 02. 99) 全文 (ファミリーなし)	4
X	J P, 5-120676, A (富士写真フィルム株式会社) 18. 5月. 1993 (18. 05. 93) 発明の詳細な説明中の比較例5 (ファミリーなし)	1-4